

中国铝工业应用新型电极材料的研究与展望

邱竹贤

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

[摘要] 介绍了现代铝工业上新近开发研制的几种电极材料, 涉及惰性阴极、惰性阳极、双极性电极等; 还研制了低温电解质, 使电解温度降低到 800~900℃。如果惰性电极与低温电解质配合起来应用, 则能够明显减少工业铝生产中的物料消耗, 节省电能, 增大电解槽生产能力, 并改善环境状况, 可望大幅度降低生产成本。

[关键词] 惰性阳极; 惰性阴极; SiC 绝缘侧壁; 低温铝电解

1 现代铝工业生产与新型电极材料

2000年全世界的铝年产量约为 $2\,500 \times 10^4$ t, 主要产铝国家是美国、俄罗斯、中国、加拿大等国; 中国的铝产量约为 250×10^4 t, 居世界第3位。炼铝方法是冰晶石—氧化铝熔盐电解, 炼铝的主体设备是电解槽, 槽内通常用碳阴极、碳阳极和炭质侧壁材料。每台电解槽可有一个阳极或多个阳极, 但是只有一个阴极。直流电从阳极导入槽内, 经过电解液层, 从阴极导出。在阳极-电解液界面上发生电化学反应, 产生 CO_2 和 CO 气体, 在阴极-电解液界面上, 产生液体铝。电解温度通常是 $950 \sim 970^\circ\text{C}$ ^[1]。

在最近数十年内, 人们研究了各种炼铝新方法, 这是因为冰晶石—氧化铝电解法本身尚有缺点。例如它的能量利用率是相当低的, 不到 50%; 而阳极是消耗性的, 生产每吨铝需要 600 kg 碳阳极; 炭质侧壁容易遭受腐蚀, 电解槽的使用期短。由于材料工程技术的进展, 引起人们对铝电解槽设计的新构思, 旨在不断地增加槽的电流容量, 同时延长电解槽的使用寿命, 降低生产成本。

就目前情况而言, 研究惰性阳极、惰性阴极、双极和绝缘侧壁具有较大的现实意义, 虽然都有相

当的难度。十多年来东北大学对于上述几种电极材料做了比较广泛的研究工作。引人注目的是, 抚顺铝厂、山东铝厂等和东北大学合作已经试用过 TiB_2 惰性阴极, 并通过鉴定。湖北丹江口铝厂应用 SiC 砖砌筑铝电解槽绝缘侧壁。这些新技术的应用理应给予鼓励。

2 惰性阴极

惰性阴极是一种新型电极, 由于阴极是潜没式的, 它的上面覆盖着铝液层, 所以它的工作环境稍好于阳极。对惰性阴极材料的基本要求是:

在高温下具有良好的热稳定性和机械强度;

能抵御铝液和电解液的腐蚀作用;

对铝液有良好的湿润性;

能够和基体材料良好地结合, 从而阻止电解液渗透;

在高温下有良好的导电性。

已知, 适用的材料是高熔点硬质合金 (RHM), 这种合金具有各种优良的物理性能和化学性能。近年来试用了硼化钛 (TiB_2), 已证明它适用于作阴极材料。硼化钛的纯度宜高, 其中氧化物含量宜低。可用热压法制造硼化钛阴极, 也可将 TiB_2 涂覆在碳块的表面上, 然后机械振实。还有

其他的硬质材料，例如 TiC、NbB₂、CrB₂、ZrN₂ 以及 NbB₂ + TiB₂ 的混合物。这些硬质合金都有很高的熔点，并有良好的导电性。图 1 是惰性阴极槽的一例。

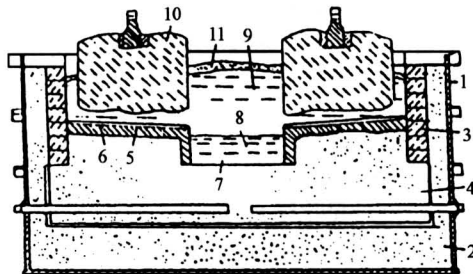


图 1 惰性阴极铝电解槽

Fig. 1 Aluminium reduction cells with inert cathodes

- 1—槽壳；2—保温层；3—绝缘侧壁；4—阴极碳块；
- 5—TiB₂层；6、8—铝液层；7—铝液汇集槽；
- 9—电解液；10—阳极；11—表面结壳

美国马丁铝业公司在 12 台上插棒阴极电解槽上应用了惰性阴极。此种惰性阴极以炭为基体，上面有 TiB₂ 涂层。此涂层在电解试验中呈现较大的稳定性。铝液中 Ti 的浓度超出一般槽 40 × 10⁻⁶ g，铝液中 TiB₂ 悬浮粒子为 20 × 10⁻⁶ g。据估计，TiB₂ 阴极可用 5~7 年。试验槽每公斤铝的电能消耗量大约减少 0.33 kWh，而铝产量增加 2%。

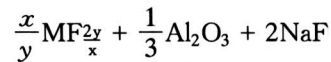
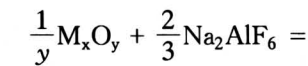
采用惰性阴极材料时，铝离子可以直接在惰性阴极上放电，生成铝，这是惰性阴极的主要优点。此时铝液涌动所致的波峰减弱，阳极和阴极之间的距离可以明显缩短，从现有工业槽的 4~5 cm 缩短到 2~3 cm，因此节省电能。

采用惰性阴极的其他优点是：铝液能够良好地湿润惰性阴极，使槽内氧化铝沉淀物不能停留在阴极表面上；铝液从阴极上滴下来，并且汇集在槽内特设的凹沟中，阴极上只保留一薄层铝液，这样就能够减轻槽生产操作中磁流体搅动的各种干扰，因而可以提高电流效率。惰性阴极将会有很大的应用前景。

3 惰性阳极

它是由氧化锡、氧化镍、氧化铁、氧化锑和金属铜等制造的，其特点是在冰晶石熔体中的溶解度小，在高温下具有良好的导电性。

金属氧化物在冰晶石熔体中的溶解反应通式为



它们的溶解度与 ΔG° 值之间的关系如图 2 所示。

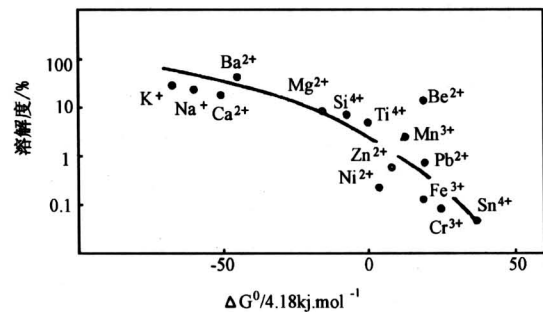


图 2 金属氧化物在冰晶石熔体中的溶解度

Fig. 2 Solubility of metal oxides in molten cryolite

瑞士铝业公司提议用氧化锡 (SnO₂) 基阳极，其中掺合 Fe₂O₃、Sb₂O₃ 或 CuO。美国金刚石研究所则提议用氧化钇 (Y₂O₃) 基阳极。其中掺合包括贵金属氧化物在内的添加剂。住友公司则提出用尖晶石型、金红石型惰性阳极。

图 3 为瑞士氧化锡基惰性阳极电解槽的示意图。

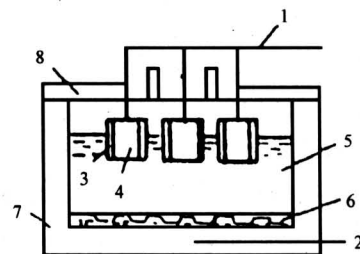


图 3 氧化锡基惰性阳极电解槽

Fig. 3 Aluminium reduction cells with tin oxide-based inert anodes

- 1—阳极母线；2—阴极棒；3—阳极保护层；
- 4—陶瓷氧化物阳极；5—电解质；6—铝液层；
- 7—绝缘侧壁；8—保温盖

住友公司还报道了 NiMn₂O₄ 基惰性阳极的制造方法及其性能。将 NiO 与酸性碳酸锰在球磨机内均匀混合，并压成直径 50 mm 的圆柱体，经 700℃、5 h 焙烧后，将试样磨成细粉，其平均粒度 5 μm。然后压成圆柱形或坩埚形的生坯，生

坯在 1 200℃ 下烧结 10 h, 密度达到 5.48 g/cm³, 电导率 (1000℃ 条件下) 为 10Ω⁻¹·cm⁻¹, 测得浓差过电压为 0.10 V, 阳极过电压 0.13 V, 气膜过电压 0.13 V, 过电压总计为 0.36 V。

美国铝业公司建立了 6 000 A 试验槽采用氧化镍和氧化铁的陶瓷电极材料, 后因电极在电解槽内遭受铝液腐蚀而暂时停止试验。据计算, 在 90% 的电流效率时, 吨铝电耗将降低到 12 900kWh。惰性阳极的另一优点是阳极上析出氧气, 这可以改善铝电解的劳动条件。但是, 氧化铝的分解电压却要升高 1 V。这一缺点可因阳极电压降减小, 阳极过电压减小, 不发生阳极效应和极距缩短而得到补偿。

现在惰性阳极尚未在工业上应用, 是因为还没有寻找到适宜的材料, 它在铝电解过程中仍然受到侵蚀。新近美国铝业公司提出, 惰性阳极的理想年消耗量不宜超过 6 mm, 这样才不至于影响阴极产品铝的品位。但是我们尚未见到美国铝业公司及其他方面公布其惰性阳极的配方组成为如何。当然最理想的情况是寻找到一种能耐氧化而又不受冰晶石和铝侵蚀的导电性电极材料。

4 双极性电极

在 20 世纪 60 年代, 意大利铝业公司开发出一一种多室电解槽 (如图 4 所示)。此槽的特点是, 它有 1 个阳极和 1 个阴极, 在这 2 个电极之间还有若干个双极性电极。此种双极性电极有一面为惰性阴极, 另一面为惰性阳极。图 4 上所示的电解槽, 总共有 8 个电解室, 左右各有 4 个互相串联的电解室。槽内有绝缘侧壁, 用以制止电极之间短路。

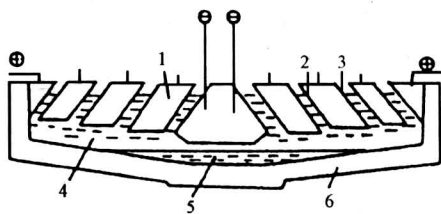


图 4 De Varda 多室铝电解槽

Fig.4 De Vard multi-chamber aluminium reduction cells

1—双极性电极; 2—惰性阳极面; 3—惰性阴极面;
4—电解质; 5—铝液; 6—绝缘侧壁

此种多室电解槽有待加以改进, 其目标是抑制

电极之间的短路, 以增加全槽的铝产量和减少电能消耗量。

5 绝缘侧壁

侧壁是电解槽的一个重要结构部分。根据现代的观念, 提出了铝电解槽的侧壁材料在高温下应该具有如下一些重要性能:

电阻率高, 导热性好;

不与熔融的冰晶石起化学反应;

不与铝和钠起化学反应;

孔隙度小, 不渗透电解液和铝, 不被空气氧化。

现代铝工业采用的侧壁材料是预焙碳块或者是石墨块, 但是它们易于遭受氧化, 或者易于被槽内循环流动的电解液磨损, 由于表面上生成碳化铝层而遭受腐蚀, 由于受热震和吸入钠而破裂。凡此种危害, 都会严重缩短电解槽的使用寿命。因此现代先进的铝电解槽改用碳化硅材料构筑铝电解槽侧壁。Kramss 和 Fickel 列举了 SiC 耐火砖的若干优点:

硬度好, 耐热强度高;

导热性好, 可以在碳化硅侧壁上滋长一层凝固的电质;

热膨胀率低, 抗热震性好; 抵御高温化学腐蚀性能好, 差不多是一种惰性材料。

表 1 几种硅化物的性能和化学组成^[2]

Table 1 Properties and chemical compositions of several types of silicide

性能	粘 结 材 料			
	氮化硅	赛隆	氮化硅	氧化铝
最高的表面温度/℃	1600~1700	1650	1500	—
导热率 W/(m·K) ⁻¹	16~17	15	15	—
热破损强度 N/mm	44~31	52	44	17
孔隙率/%	15	14~16	16	18
抗磨损和抗腐蚀能力	异常好	良好	较好	差
化学组成质量/%				
SiC	75~78	73~76	78	48
Si ₃ N ₄	20~25	—	—	—
SiAlON	—	19~20	—	—
Si ₂ ON ₂	—	—	20	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	50

在表 1 列举出几种碳化硅砖的性能和组成。碳

化硅砖中的粘结剂有多种：氮化硅、赛隆、氧氮化硅等，它们决定着碳化硅砖的化学和物理性能，选用适当的粘结剂可获得优质的碳化硅砖。使用硅碳氧化物粘结剂时，可生成玻璃相，其中含有莫来石针状物；使用氧氮碳化硅粘结剂时，可生成 Si_2ON_2 桥；使用碳化硅氮化物粘结剂时生成 Si_3N_4 针状物和纤维；而用碳化硅自粘结时，则生成 SiC 桥。

赛隆（或硅铝氧氮化物）的化学通式是 $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-Z}$ ，其中 Z 值是在 $0\sim 4.2$ 之间，当 $Z=0$ 时，此式是 Si_3N_4 。赛隆是一种固溶体，其中 Si 和 N 同时由 Al 和 O 置换。用赛隆粘结的 SiC 比用 Si_3N_4 粘结的具有较高的密度，较小的孔隙度和较大的高温强度。

必须指出，碳化硅砖中的粘结剂是一道薄弱环节，用氮化硅粘结的 SiC 砖能够较好地抵御冰晶石熔液的腐蚀；用粘土或铝硅酸盐作粘结剂时，则易于被冰晶石熔液浸蚀，故不适用作铝电解槽的侧壁材料。

在最近20多年中，历经试验，认为最佳的侧壁材料似乎是氧氮化物粘结的碳化硅砖和用氮化硅粘结的碳化硅砖。用它铺设在遭受空气和液体腐蚀的部位上，例如，在电解液-铝液交界处，有良好效果。

6 低温铝电解

低温铝电解的目标是要实现温度在 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 的铝电解，得到液体铝。因为铝的熔点是 660°C ，要得液体铝，电解温度只要高出铝的熔点 $150\sim 180^\circ\text{C}$ 即可。

低温铝电解中选用的原料仍然是氧化铝，而不是氯化铝，因为氧化铝价格较低，而且吸水性较小，便于运输和储存，电解时产生 CO_2 气（用碳阳极时）和 O_2 气（用惰性阳极时）。

笔者从1959年开始研究低温铝电解。所用的电解质为氟-氯化物体系，添加氧化铝，在此体系中找到宽广的低熔点区域，可在 $750\sim 900^\circ\text{C}$ 下进行电解，获得了满意的结果。何鸣鸿和李庆峰在此项研究中系统地测量了低熔点电解质体系的物理化学性质、电化学性质以及电解的电流效率。邱竹贤、何鸣鸿、李庆峰在1985年美国AIME年会上发表了低温铝电解的论文，1996年邱竹贤、卢惠民研究了纯氟化物、氯-氟化物和纯氯化物电解

质的低温铝电解，因此，对低温铝电解有了较多认识。

电解试验在实验室100 A电解槽上进行，系统研究了各种 NaF/AlF_3 摩尔比的电解质的电流效率，其中添加3%~4% Al_2O_3 、2%~3% CaF_2 和0~10% MgF_2 。在 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 下，电流效率比同样条件下用常规电解质电解时的电流效率高得多。这是低温电解的一大优点。在电解过程中也发生阳极效应，但是在添加氧化铝之后，阳极效应容易熄灭。现在已建立了1000 A试验槽。

从上述的各种试验结果来看，在温度 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 下进行低温电解是可行的。虽然也有一些缺点，但是可以设法解决。例如，对于氧化铝溶解度小和溶解速度慢的缺点，可以用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量高的氧化铝来弥补，这种氧化铝国内也有生产。此外，半连续自动下料的电解槽尤其适宜于低温电解质，这已由法国的工业生产所证实。

现在看来，此种电解质体系具有现实的应用意义，因为它不需要改变现在通用的工业电解槽结构，只需要改变电解质的组成，以及氧化铝的品质（即采用低温焙烧的氧化铝，以增进其溶解性能）和相应的生产操作技术，便能够实现 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 的低温电解。当然这还需要更加严密而精确的氧化铝加料技术。

展望未来，如果低温电解质与惰性阳极、惰性阴极、惰性侧壁或多室槽配合应用，则可望大幅度地降低生产成本，并改善工业生产环境。

7 展望

现代的铝电解，其核心部分是冰晶石-氧化铝融盐电解。这是1886年霍尔（美）和埃鲁（法）各自独立发明的。迄今100多年以来，已有了众多的改进方案。例如阳极，当初霍尔应用预焙阳极，至20世纪20年代，预焙槽开始大型化，至今已有350kA的大型预焙槽，自焙槽则渐渐式微，铝工业存在弱者与强者转换的模式并不鲜见。50年代苏联的别略耶夫发表了惰性阳极的研究报告。在最近20多年内，惰性阳极又渐渐兴起，但由于难度较大，尚未能在工业上正式应用。1986年美国铝业公司公布了其镍铁基6 kA槽的试验结果，因经不住铝电解的严峻考验，终于失败，但是，可作为惰性阳极的候选材料甚多，此起彼伏，新方案层出不穷。又例如阴极，最初是用碳糊捣固的阴极，以

后是预培阴极, 现在改用硼化钛涂覆碳阴极, 称之为惰性阴极或可湿润阴极。

Kvande^[4]已经在1999年美国轻金属论文集上发表了“惰性阳极和惰性阴极的潜在优点”的文章。挪威格罗泰姆早已提出了一种新型电解槽把惰性阳极和惰性阴极的应用结合起来。值得回顾的是美国铝业公司在80年代左右宣布了一项氯化铝电解的方法, 意欲用氯化铝代替氧化铝作电解的原料, 又开发了竖式多室槽, 用氯化锂和氯化钠代替冰晶石, 掀起了一场所谓重大的技术革命, 因为它触及霍尔法核心问题。但是用这种新方法生产1 t铝需要5 t氯化铝, 而此氯化铝又是从氧化铝生产出来的, 结果造成生产成本太高, 终于失败。这一情况值得我们借鉴, 因为科研中的失误也是常有的。丁肇中在“探求自然界的基本构造”一文中写得好, “研究工作不会是一帆风顺的, 当深入到未知的领域时, 很难作出预言。须知, 错误也是成功的一个组成部分”^[5]。

东北大学80年代开始至今不断地研制惰性阴极和惰性阳极, 这些研制工作是由邱竹贤教授指导研究生进行的, 其中有学位论文8篇。虽然我们以

有限的资金从事此项难度很大的惰性电极的研究工作, 但是我们仍然鼓起勇气和树立坚忍不拔的信心, 不断地进行着, 以求为发展现代的铝工业贡献力量。我们的计划是研制2~3 kA的锥形槽, 把惰性阳极, 惰性阴极, 绝缘侧壁, 低温电解4种新技术结合起来, 形成一个整体, 以此锥形槽面向我国铝工业, 为发展工业电解槽提供有用的参考资料。我们在现有的技术力量和技术设施的基础上需要铝工业界的资助, 其目标是使工业电解槽生产成本降低到11 000元/t左右。呼唤材料科学界的专家学者在技术上给予支持和合作。

参考文献

- [1] 邱竹贤. 铝电解原理与应用[M]. 北京: 中国矿业大学出版社, 1998
- [2] Pawlek R P. SiC in aluminium electrolysis cell[J]. Light Metals, 1995, 527~533
- [3] Tabereaux A T. Reviewing advances in cathode refractory materials[J]. JOM, 1992, 44(11): 20~21
- [4] Halvor Kvande. Light Metals, 1999, 369~376
- [5] 丁肇中. 探求自然界的基本构造[J]. 中国工程科学, 2000, 2(10): 7~8

Research and Development of Inert cathode and Anode in Aluminium Electrolysis

Qiu Zhuxian

(School of Material Science and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China)

[Abstract] Some new types of electrodes for modern aluminium electrolysis cells are reviewed in this paper. They include inert cathode, inert anode, dipolar electrode and SiC side lining. Their functions and developing tendency are discussed.

[Key words] inert anode; inert cathode; SiC side lining; aluminium electrolysis at lower temperatures

更正

2001年第4期:

第90页右栏倒10行 $T_R = (e, e, T)(N, c, v) = (N, c, v^*)$ 更正为 $T_V R = (e, e, T)(N, c, v) = (N, c, v^*)$

第91页左栏倒15行 $v_j^* = M - 1[v_n^{*j}]$ 更正为 $v_j^* = M^{-1}[v_n^{*j}]$

第93页右栏17行 $R_{r2} = (N, c_2, x_2(x_1, x_{23}))$ 更正为 $R_{r2} = [N, c_2, x_2(m, t_m)]$